

(A1) Laser markable polymeric compositions

(A1) Compositions polymères à mouler, marquable au laser

(A1) Laserbeschriftbare Polymerformmassen

A thermoplastic moulding composition comprises; (A) 99.9999-30 wt% thermoplastic polymer; (B) 0.0001-10 thermoplastic pigment containing at least 3 pigments from spectral regions; (C) 0-60 wt% fillers and reinforcing (D) fire protection agent; (E) elastomer modifier and (F) antimony trioxide.

Designated States : BE DE ES FR GB IT NL

Application Nbr : EP97118623 19971027 [1997EP-0118623]

Priority Details : DE19645940 19961107 [1996DE-1045940]

Inventor(s) : (A1) JOACHIMI DETLEV DR (DE); MAGERSTEDT HERBERT (DE)

Patent Assignee : (A1) BAYER AG (DE)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 841 187 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
13.05.1998 Patentblatt 1998/20

(51) Int. Cl.⁶: **B41M 5/26**

(21) Anmeldenummer: **97118623.4**

(22) Anmeldetag: **27.10.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

(30) Priorität: **07.11.1996 DE 19645940**

(71) Anmelder: **BAYER AG
51368 Leverkusen (DE)**

(72) Erfinder:
• **Joachimi, Detlev, Dr.
47800 Krefeld (DE)**
• **Magerstedt, Herbert
47445 Moers (DE)**

(54) Laserbeschriftbare Polymerformmassen

(57) Die Erfindung betrifft thermoplastische Polymer-Formmassen, die in der Art pigmentiert werden, daß bei der Herstellung von Formkörpern diese eine dunkle bis schwarze, gegebenenfalls einfarbige Oberfläche aufweisen und nach Laserbeschriftung die Formkörper an den markierten Stellen eine exzellente helle bis weiße, gegebenenfalls hellfarbige Schrift mit sehr gutem Kontrast zeigen.

EP 0 841 187 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft thermoplastische Polymer-Formmassen, die in der Art pigmentiert werden, daß im Idealfall den Spektralfarben entsprechende Pigmente gegebenenfalls mit Ruß eingesetzt werden und diese bei der Herstellung von Formkörpern eine einfarbige, gegebenenfalls eine dunkle bis schwarze Oberfläche hervorrufen, so daß diese Formkörper nach Laserbeschriftung an den markierten Stellen eine exzellente helle bis weiße, gegebenenfalls helle farbige Schrift mit sehr gutem Kontrast aufweisen.

Es wurde gefunden, daß thermoplastische Polymer-Formmassen, die in der Art pigmentiert werden, daß im Idealfall den Spektralfarben entsprechende Pigmente gegebenenfalls mit Ruß eingesetzt werden und diese bei der Herstellung von Formkörpern eine einfarbige, gegebenenfalls eine dunkle bis schwarze Oberfläche hervorrufen, so daß diese Formkörper nach Laserbeschriftung an den markierten Stellen eine exzellente helle bis weiße, gegebenenfalls helle farbige Schrift mit sehr gutem Kontrast aufweisen.

Durch Veränderung der Laserenergie und/ oder der Schreibgeschwindigkeit können verschiedene Helligkeits- und Farbstufen erhalten werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher thermoplastische Formmassen, enthaltend

- A) 99,9999 bis 30, vorzugsweise 99,9995 bis 35, insbesondere 99,9990 bis 40 Gew.-Teile thermoplastisches Polymer,
 - B) 0,0001 bis 10,00 Gew.-Teile Pigmente, vorzugsweise 0,0005 bis 8,00 Gew.-Teile, insbesondere 0,0010 bis 6,00 Gew.-Teile Pigmente, wobei mindestens 3 Pigmente ausgewählt aus den Farben des Spektralbereiches zugesetzt werden,
 - C) 0 bis 60 Gew.-Teile Füll- und Verstärkungstoffe,
 - D) 0 bis 60 Gew.-Teile Flammschutzadditive,
 - E) 0 bis 50 Gew.-Teile Elastomermodifikatoren,
 - F) 0 bis 8 Gew.-Teile Antimontrioxid
- wobei die Summe aller Gewichtsteile der Komponente A) bis F) 100 ergibt.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung der oben genannten thermoplastischen Formmassen zur Herstellung von Formkörpern oder Formteilen, die mittels Laserenergie beschriftet werden sowie die daraus hergestellten Formkörper.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Beschriftung von Formkörpern mittels Laserenergie.

Als Energiequelle können handelsübliche Lasersysteme, bevorzugt Nd-YAG-Festkörperlaser, verwendet werden. Die Wellenlänge kann zwischen 193 und 10 600 nm, bevorzugt bei 532 und 1 064 nm liegen.

Die erfindungsgemäß verwendeten Formmassen können zur Aufbringung von optischen Informationen in Form von Mustern, Grafiken, Zahlen, Buchstaben, Schriftzeichen, Bildern (z. B. Passbildern, Portraits, Fotos) usw. mittels Laserenergie, z. B. durch Laserstrahlenschreiber eingesetzt werden.

So können z.B. fotografische Abbildungen auf die erfindungsgemäß verwendeten Formmassen übertragen werden.

Komponente A

Als Polymermatrix eignen sich Polymere oder Copolymere, z. B. auf Basis von Polyalkylenterephthalaten, aromatischen Polyestern, Polyamid, Polycarbonat, Polyacrylat, Polymethacrylat, ABS-Pfropfpolymerisate, Polyolefine wie Polyethylen oder Polypropylen, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyoxymethylen, Polyimid, Polyether und Polyetherketone, die einzeln oder als Blend aus verschiedenen Polymeren eingesetzt werden können.

Polyalkylenterephthalate im Sinne der Erfindung sind Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäure oder ihren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. Dimethylestern oder Anhydriden) und aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diolen und Mischungen dieser Reaktionsprodukte.

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate lassen sich aus Terephthalsäure (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten) und aliphatischen oder cycloaliphatischen Diolen mit 2 bis 10 C-Atomen nach bekannten Methoden herstellen (Kunststoff-Handbuch, Bd. VIII, S. 695 FF, Karl-Hanser-Verlag, München 1973).

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate enthalten mindestens 80, vorzugsweise 90 Mol.-%, bezogen auf die Dicarbonsäure, Terephthalsäurereste und mindestens 80, vorzugsweise mindestens 90 Mol.-%, bezogen auf die Diolkomponente, Ethylenglykol- und/oder Butandiol-1,4-reste.

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Terephthalsäureresten bis zu 20 Mol-% Reste anderer aromatischer Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen oder aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen enthalten, wie Reste von Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, Bernstein-, Adipin-, Sebacinsäure, Azelainsäure, Cyclohexandiessigsäure.

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Ethylen- bzw. Butandiol-1,4-glykolresten bis zu 20 Mol.-% anderer aliphatischer Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatischer Diole mit 6 bis 21 C-Atomen enthalten, z.B. Reste von Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, Pentan-diol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexan-dimethanol-1,4, 3-Methylpentandiol-2,4, 2-Methylpentandiol-2,4, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3 und -1,6,2-Ethylhexandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di-(β -hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethyl-cyclobutan, 2,2-bis-(3- β -hydroxyethoxyphenyl)-propan und 2,2-bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan (DE-OS 24 07 674, 24 07 776, 27 15 932).

Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basischer Carbonsäure, wie sie z.B. in der DE-OS 19 00 270 und der US-PS 3 692 744 beschrieben sind, verzweigt werden. Beispiele bevorzugtes Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellitsäure, Trimethyloläthan und -propan und Pentaerythrit.

Es ist ratsam, nicht mehr als 1 Mol.-% des Verzweigungsmittels, bezogen auf die Säurekomponente, zu verwenden.

Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind (Polyethylen- und Polybutylenterephthalat), und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate sind auch Copolyester, die aus mindestens zwei der obengenannten Säurekomponenten und/oder aus mindestens zwei der obengenannten Alkoholkomponenten hergestellt sind, besonders bevorzugte Copolyester sind Poly-(ethylenglykol/butandiol-1,4)-terephthalate.

Die als Komponente A vorzugsweise verwendeten Polyalkylenterephthalate besitzen im allgemeinen eine Intrinsic-Viskosität von ca. 0,4 bis 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,5 bis 1,3 dl/g, jeweils gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1 Gew.-Teile) bei 25°C.

Unter aromatischen Polycarbonaten im Sinne dieser Erfindung werden Homopolycarbonate und Mischungen dieser Polycarbonate verstanden, denen z.B. mindestens eines der folgenden Diphenole zugrunde liegt:

Hydrochinon,
Resorcin,
Dihydroxydiphenyle,
Bis-(hydroxyphenyl)-alkane,
Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkane,
Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide,
Bis-(hydroxyphenyl)-ether,
Bis-(hydroxyphenyl)-ketone,
Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone,
Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide,
 α,α' -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole
sowie deren kernalkylierte und kernhalogenierte Derivate.

Diese und weitere geeignete Diphenole sind z.B. in den US-PS 3 028 365, 2 999 835, 3 148 172, 2 275 601, 2 991 283, 3 271 367, 3 062 781, 2 970 131 und 2 999 846, in den deutschen Offenlegungsschriften 1 570 703, 2 063 050, 2 063 052, 2 211 956, 22 11 957 der französischen Patentschrift 1 561 518 und in der Monographie "H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York 1964", beschrieben.

Bevorzugte Diphenole sind beispielsweise:

2,2-Bis-(4-Hydroxyphenyl)-propan,
1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan,
2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan,
2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan,
2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan,
Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-methan,
Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfid,
1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

Die Diphenole können sowohl einzeln als auch im Gemisch eingesetzt werden. Besonders bevorzugte aromatische Polycarbonate sind Polycarbonate auf der Basis von 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan bzw. einem der anderen als bevorzugt genannten Diphenole. Ganz besonders bevorzugt sind solche auf Basis von 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan oder 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan oder Gemische aus 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

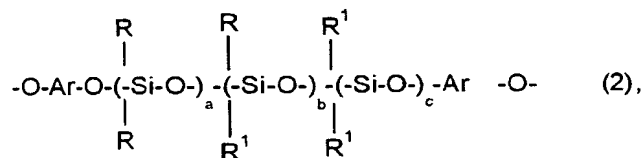
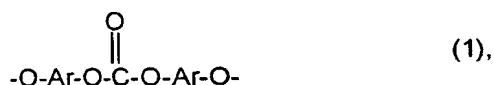
Die aromatischen Polycarbonate können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, z.B. durch Schmelzesterung eines entsprechenden Bisphenols mit Diphenylcarbonat und in Lösung aus Bisphenolen und Phosgen. Die Lösung kann homogen sein (Pyridinverfahren) oder heterogen (Zweiphasengrenzflächenverfahren) (vgl. H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, Vol. IX, S 33ff, Intersciences Publ. 1964).

Die aromatischen Polycarbonate besitzen in der Regel mittlere Molekulargewichte \bar{M}_w von ca. 10.000 bis 200.000, vorzugsweise 20.000 bis 80.000 (ermittelt durch Gelchromatographie nach vorheriger Eichung).

Copolycarbonate im Sinne der Erfindung sind insbesondere Polydiorganosiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymere mit mittlerem Molekulargewicht \bar{M}_w von ca. 10.000 bis 200.000, vorzugsweise 20.000 bis 80.000 (ermittelt durch Gelchromatographie nach vorheriger Eichung) und mit einem Gehalt an aromatischen Carbonatstruktureinheiten von etwa 75 bis 97,5 Gew.-%, bevorzugt 85 bis 97 Gew.-% und einem Gehalt an Polydiorganosiloxanstruktureinheiten von etwa 25 bis 2,5 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 3 Gew.-%, wobei die Blockcopolymere ausgehend von α,ω -Bishydroxyaryloxyendgruppen-haltigen Polydiorganosiloxanen mit einem Polymerisationsgrad P_n von 5 bis 100, bevorzugt 20 bis 80, hergestellt werden.

Die Polydiorganosiloxan-Polycarbonat-Blockpolymeren können auch eine Mischung aus Polydiorganosiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymere mit üblichen polysiloxanfreien, thermoplastischen Polycarbonaten sein, wobei der Gesamtgehalt an Polydiorganosiloxanstruktureinheiten in dieser Mischung ca. 2,5 bis 25 Gew.-% beträgt.

Solche Polydiorganosiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymere sind dadurch gekennzeichnet, daß sie in der Polymerkette einerseits aromatische Carbonatstruktureinheiten (1) und andererseits Aryloxyendgruppen-haltige Polydiorganosiloxane (2) enthalten,



worin

Ar gleiche oder verschiedene Arylreste aus Diphenolen sind und
R und R¹ gleich oder verschieden sind und lineares Alkyl, verzweigtes Alkyl, Alkenyl, halogeniertes lineares Alkyl, halogeniertes verzweigtes Alkyl, Aryl oder halogeniertes Aryl, vorzugsweise aber Methyl bedeuten,

und

die Anzahl der Diorganosiloxy-Einheiten $n=a+b+c=5$ bis 100, vorzugsweise 20 bis 80, ist.

Alkyl ist in vorstehender Formel (2) beispielsweise C₁-C₂₀-Alkyl, Alkenyl ist in vorstehender Formel (2) beispielsweise C₂-C₆-Alkenyl; Aryl ist in vorstehender Formel (2) C₆-C₁₄-Aryl. Halogeniert bedeutet in vorstehender Formel teilweise oder vollständig chloriert, bromiert oder fluoriert.

Beispiele für Alkyle, Alkenyle, Aryle, halogenierte Alkyle und halogenierte Aryle sind Methyl, Ethyl, Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, Vinyl, Phenyl, Naphthyl, Chlormethyl, Perfluorbutyl, Perfluoroctyl und Chlorphenyl.

Derartige Polydiorganosiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymere sind z.B. aus US-PS 3 189 662, US-PS 3 821 325 und US-PS 3 832 419 bekannt.

Bevorzugte Polydiorganosiloxan-Polycarbonat-Blockcopolymere werden hergestellt, indem man α,ω -Bishydroxyaryloxyendgruppen-haltige Polydiorganosiloxane zusammen mit anderen Diphenolen, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Verzweigern in den üblichen Mengen, z.B. nach dem Zweiphasengrenzflächenverfahren (s. dazu H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates Polymer Rev. Vol. IX, Seite 27 ff, Interscience Publishers New York 1964) umsetzt, wobei jeweils das Verhältnis der bifunktionellen phenolischen Reaktanten so gewählt wird, daß daraus der erfindungsgemäße Gehalt an aromatischen Carbonatstruktureinheiten und Diorganosiloxy-Einheiten resultiert.

Derartige α,ω -Bishydroxyaryloxyendgruppen-haltige Polydiorganosiloxane sind z.B. aus US 3 419 634 bekannt.

ABS-Pfropfpolymerisate im Sinne der Erfindung sind Pfropfpolymerisate aus

A. 1) 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-Teile, einer Mischung aus

A. 1.1) 50 bis 95 Gew.-Teilen Styrol, α -Methylstyrol, halogen- oder methylkernsubstituiertem Styrol, C₁-C₈-Alkylmethacrylat, insbesondere Methylmethacrylat, C₁-C₈-Alkylacrylat, insbesondere Methylacrylat oder Mischungen dieser Verbindungen und

A. 1.2) 5 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methylacrylnitril, C₁-C₈-Alkylmethacrylaten, insbesondere Methylmethacrylat, C₁-C₈-Alkylacrylat, insbesondere Methylacrylat, Maleinsäureanhydrid, C₁-C₄-alkyl- bzw. phenyl-N-substituierte Maleinimide oder Mischungen dieser Verbindungen auf

A. 2) 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-Teilen Butadien, Polybutadien oder Butadien/Styrol-Copolymerisat mit einer Glasübergangstemperatur unter -10°C.

Solche Pfropfpolymerisate sind z.B. in der DE-OS 2 035 390 (=US-PS 3 644 574) oder in der DE-OS 2 248 242 (=GB-PS 1 409 275) beschrieben.

Da bei der Pfropfreaktion die Pfropfmonomere bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Pfropfgrundlage ausgepfropft werden, entstehen aus den Pfropfmonomeren Copolymerisate. Unter dem Begriff ABS-Pfropfpolymerisate sind auch solche Produkte zu verstehen, die bedingt durch Polymerisation eben diese Copolymere enthalten.

Der mittlere Teilchendurchmesser d_{50} des ABS-Pfropfpolymerisates beträgt im allgemeinen 0,5 bis 5 nm, vorzugsweise 0,1 bis 2 nm. Der mittlere Teilchendurchmesser d_{50} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Es kann mittels Ultrazentrifugmessungen (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. Polymere 250 (1972), 782-796) bestimmt werden.

Polyolefine sind Polyethylen, Polypropylen, Poly-1-buten und Polymethylpenten, die noch geringe Mengen nicht konjugierter Diene einpolymerisiert enthalten können. Diese Polymerisate sind bekannt und in Roempp's Chemielexikon, 8. Auflage 1987, Bd. 5, Seite 3307 und in der dort zitierten Literatur beschrieben. Bevorzugt ist Polypropylen.

Als Polyamide werden in den thermoplastischen Polyamidformmassen im allgemeinen aliphatische Polyamide oder Polyamide mit überwiegend aliphatischem Anteil eingesetzt. Bevorzugt sind Polyamid 6 oder Polyamid 66 oder Copolyamide von Polyamid 6 mit Diaminen (bevorzugt C₄-C₁₆-, insbesondere C₄-C₈-Alkyldiaminen) und Dicarbonsäuren (bevorzugt C₄-C₁₂-, insbesondere C₄-C₈-Alkyldicarbonsäuren) oder Polyamide 66 mit einem Comonomerenanteil von höchstens 20 Gew.-%.

Komponente B

Als Pigmente eignen sich sowohl organische als auch anorganische Pigmente und / oder Farbstoffe. Ruß ist gegebenenfalls Bestandteil der Pigmentmischung. Die Pigmente/ Farbstoffe und / oder Ruße können gegebenenfalls auch als Batch eingesetzt werden. Die Pigmentmischung ist so zu wählen, daß im Idealfall alle Spektralfarben eingesetzt werden, gegebenenfalls in Verbindung mit Ruß.

Beispiele von anorganischen Pigmenten, die als Zuschlagstoffe zur Verfärbung verwendet werden, sind Antimontrioxid, Antimonpentoxid, basisches Bleicarbonat, basisches Bleisulfat oder Bleisilikat, Lithopone, Titandioxid (Anatas, Rutil), Zinkoxid, Zinksulfid, Metalloxide wie Berlinerblau, Bleichromat, Bleisulfochromat, Chrom-antimon-titanat, Chromoxide, Eisenoxide, Kobaltblau, Kobaltchromblau, Kobaltnickelgrau, Manganblau, Manganviolett, Molybdätorange, Molybdätrot, Nickel-antimon-titanat, Ultramarinblau, sowie Metallsulfide wie Arsendisulfid, Antimontrisulfid, Cadmiumsulfid, Cadmiumsulfoselenide, Zirkonsilikate wie Zirkonvanadiumblau, Zirkonpräseodymgelb.

Beispiele von organischen Pigmenten, die als Zuschlagstoffe zur Verfärbung verwendet werden, sind Antrachinon-, Azo-, Azomethin-, Benzantrhon-, Chinacridon-, Chinophthalon-, Dioxazin-, Flavanthron-, Indanthron-, Isoindolin-, Isoindolinon-, Methin-, Perinon-, Perylen-, Phthalocyanin-, Pyranthron-, Pyrrolopyrrol-, Thioindigopigmente sowie Metallkomplexe von z. B. Azo-, Azomethin-, Methinfarbstoffen oder Metallsalzen von Azoverbindungen.

Als polymerlösliche Farbstoffe eignen sich beispielsweise Dispersionsfarbstoffe, wie solche der Anthrachinonreihe, beispielsweise Alkylamino-, Amino-, Arylamino-, Cyclohexylamino-, Hydroxy-, Hydroxyamino- oder Phenylmercaptoanthrachinone, sowie Metallkomplexe von Azofarbstoffen, insbesondere 1:2-Chrom- oder Kobaltkomplexe von Monoazofarbstoffen, sowie Fluorezenzfarbstoffe, zum Beispiel solche aus der Benzthiazol-, Cumarin-, Oxarin-, - oder Thiazinreihe.

Die polymerlöslichen Farbstoffe werden bevorzugt in Kombinationen mit Füllern und/ oder Pigmenten, insbesondere mit anorganischen Pigmenten wie Titandioxid eingesetzt.

Erfindungsgemäß können Pigmente oder polymerlösliche Farbstoffe mit oder ohne Pigmentzusätzen verwendet werden. In diesem Fall muß lediglich darauf geachtet werden, daß sie mit den erfindungsgemäss verwendeten thermoplastischen Polymeren verträglich sind und deren mechanischen oder sonstigen Eigenschaften nicht beeinträchtigen.

Geeignete Pigmentzusätze sind beispielsweise Fettsäuren mit mindestens 12 C-Atomen, wie Behensäure oder Stearinsäure, deren Amide, Salze oder Ester, wie Aluminiumstearat, Magnesiumstearat, Zinkstearat, oder Magnesium-

behenat, sowie quartäre Ammoniumverbindungen, wie Tri-(C₁-C₄)-alkylbenzylammoniumsalze, Wachse, wie Polyethylenwachs, Harzsäuren, wie Abietinsäure, Kolophoniumseife, hydriertes oder dimerisiertes Kolophonium, C₁₂-C₁₈-Paraffindisulfonsäuren oder Alkylphenole.

Erfindungsgemäss bevorzugt sind die metallhaltigen Pigmente, wie die anorganischen Pigmente und die Metallkomplexe von Azo-, Azomethin- oder Methinfarbstoffen.

Ebenfalls bevorzugt sind Anthrachinon-, Azo-, Azomethin-, Chinacridon-, Dioxazin-, Isoindolin-, Isoindolinon-, Methin-, Perylen-, Phthalocyanin-, Pyrrolopyrrol-, Thioindigopigmente und Wismut-Vanadat.

Bevorzugt sind solche anorganischen und/ oder organischen Pigmente, die den Farben des Spektralbereiches entsprechen. Als solche anorganischen und / oder organischen Pigmente werden die Pigmente bevorzugt, die definitionsgemäss den auf oder nahe des Kurvenzugs der CIE-Normfarbtafel gelegenen gesättigten Farben entsprechen. Die anorganischen metallhaltigen Pigmente Phthalocyanin-Metallkomplex, Kupfer-Phthalocyanin, Monoazo-1:2-Chromkomplexe, Azo-Metallkomplex und Wismut-Vanadat werden dabei besonders bevorzugt.

Komponente C

Als Füllstoffe und Verstärkungsstoffe können Glasfasern, Glaskugeln, Glimmer, Silikate, Quarz, Talkum, Titandioxid, Wollastonit, u.a. eingesetzt werden, die auch oberflächenbehandelt sein können. Bevorzugte Verstärkungsstoffe sind handelsübliche Glasfasern. Die Glasfasern, die im allgemein einen Faserdurchmesser zwischen 8 und 14 µm haben, können als Endlofasern oder als geschnittene oder gemahlene Glasfasern eingesetzt werden, wobei die Fasern mit einem geeigneten Schlichtesystem und einem Haftvermittler bzw. Haftvermittlersystem auf Silanbasis ausgerüstet sein können. Vorzugsweise werden der Mischung 8 bis 45, insbesondere 10 bis 40 Gew.-Teile Füll- und Verstärkungsstoffe zugesetzt.

Komponente D

Als Flammenschutzadditive sind handelsübliche organische Verbindungen oder Halogenverbindungen mit Synergisten oder handelsübliche organische Stickstoffverbindungen oder organisch/anorganische Phosphorverbindungen geeignet. Auch mineralische Flammenschutzadditive wie Mg-Hydroxid oder Ca-Mg-Carbonat-Hydrat können eingesetzt werden.

Die erfindungsgemässen Formmassen können bis zu 20, vorzugsweise 3 bis 18, insbesondere 6 bis 15 Gew.-Teile halogenierte Verbindungen und bis zu 8, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-Teile Antimonverbindungen, insbesondere Antimontrioxid oder Antimonpentoxid enthalten.

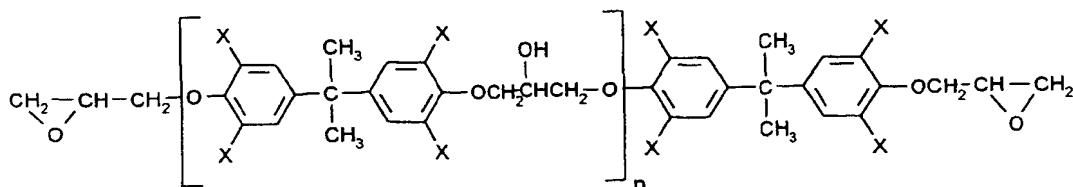
Als halogenhaltige, insbesondere bromierte und chlorierte, organische Verbindungen seien beispielhaft genannt:

Ethylen-1,2-bistetraabromphthalimid,
Epoxidiertes Tetrabrombisphenol A-Harz,
Tetrabrombisphenol-A-oligocarbonat,
Tetrachlorbisphenol-A-oligocarbonat,
Pentabrompolyacrylat,
bromiertes Polystyrol.

Pentabrompolyacrylat hat im allgemeinen mittlere Molekulargewichte \bar{M}_w (Gewichtsmittel) von 10.000 bis 200.000, bromiertes Polystyrol im allgemeinen 10.000 bis 500.000.

Bevorzugt werden epoxidiertes Tetrabrombisphenol-A und Tetrabrombisphenol-A-Oligocarbonat verwendet.

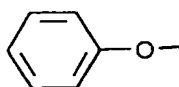
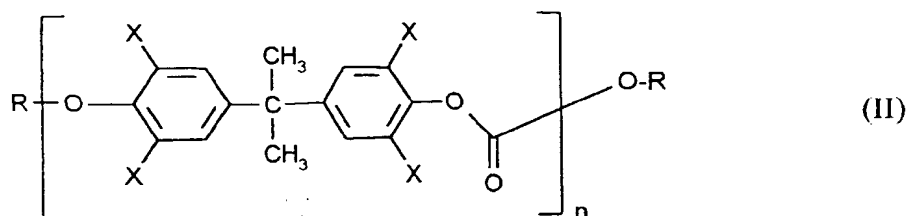
Epoxidiertes Tetrabrombisphenol-A ist ein bekanntes Diepoxidharz mit einem Molekulargewicht von etwa 350 bis etwa 2.100, vorzugsweise 360 bis 1.000, besonders bevorzugt 370 bis 400, und besteht im wesentlichen aus mindestens einem Kondensationsprodukt von Bisphenol A und Epihalogenhydrin und wird beschrieben durch die Formel (I)



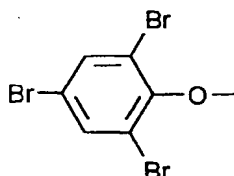
worin X Wasserstoff oder Brom darstellt und n eine Durchschnittszahl zwischen Null und weniger als 2,3 ist (vgl. z.B.

EP-A 180 471).

Tetrabrombisphenol-A-oligocarbonat bzw. Tetrachlorbisphenol-A-oligocarbonat ist beschrieben durch die Formel (II), wobei die Oligomere entweder mit Phenol oder mit Tribromphenol bzw. Trichlorphenol terminiert werden:



R = oder



worin X Wasserstoff, Brom oder Chlor darstellt, n ist eine Durchschnittszahl zwischen 4 und 7.

Tetrabrom(chlor)bisphenol-A-oligocarbonat ist bekannt und nach bekannten Verfahren herstellbar.

Als organische Phosphorverbindungen sind die Phosphorverbindungen gemäß EP-A 345 522 (US-PS 061.745) oder DE-OS 43 28 656.9 in den dort beschriebenen Mengen geeignet, z.B. Triphenylphosphat, oligomere Phosphate, Resorcindiphosphat oder eine Mischung daraus.

Komponente E

Als Elastomermodifikatoren kommen handelsübliche EP(D)M-Kautschuke, Pfropfkautschuke auf Basis Butadien, Styrol, Acrylnitril (siehe z.B. die oben beschriebenen ABS-Propfpolymerisate), Acrylatkautschuke, thermoplastische Polyurethane oder EVA-Copolymere mit oder ohne funktionelle Kopplungsgruppen infrage. Vorzugsweise werden bis zu 30Gew.-Teile Komponente E zugesetzt.

Komponente F

Antimontrioxid ist allgemein bekannt und kann z. B. von Campine käuflich erworben werden.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können übliche Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, Nukleierungsmittel, Antistatika, Stabilisatoren enthalten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen aus den jeweiligen Komponenten und gegebenenfalls weiteren bekannten Zusätzen wie Stabilisatoren, Farbstoffen, Pigmenten, Gleit- und Entformungsmitteln, Verstärkungsmitteln, Nukleierungsmitteln sowie Antistatika, können hergestellt werden, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 180°C bis 330°C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern, Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert oder schmelzextrudiert.

BeispieleBeispiele5 Beispiel 1 (erfindungsgemäß)

	0,0050 Gew.-Teile	Bayertitan Rutil KB 2 (Titandioxid, BAYER AG),
	0,0002 Gew.-Teile	Heliogenblau K 6911 D (Kupferphthalocyanin, BASF AG),
	0,0002 Gew.-Teile	Heliogengrün K 8730 Phthalocyanin-Metallkomplex, BASF AG),
10	0,0002 Gew.-Teile	Filamidgelb R (Monoazo-1:2-Chromkomplex, Ciba Geigy GmbH),
	0,0002 Gew.-Teile	Irgacolor Gelb 2GTM (Wismut-Vanadat, Ciba Geigy GmbH),
	0,0002 Gew.-Teile	Orasol-Orange (Azo-Metallkomplex, Ciba Geigy GmbH) und
	0,0850 Gew.-Teile	Printex 300 (Pigmentruß, Degussa AG) werden mit
	2,0000 Gew.-Teile	Stabilisatoren und Nukleierungsmittel und
15	97,9090 Gew.-Teile	Durethan B 31 SK (ein Polyamid der BAYER AG)

physikalisch gemischt und anschließend mittels eines Extruders compoundiert. Das erhaltene Granulat wird auf einer Spritzgießmaschine zu Formkörpern verarbeitet.

20 Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

	0,0050 Gew.-Teile	Bayertitan Rutil KB 2 (Titandioxid, BAYER AG),
	0,0050 Gew.-Teile	Printex 300 (Pigmentruß, Degussa AG),
	0,0002 Gew.-Teile	Heliogenblau K 6911 D (Kupferphthalocyanin, BASF AG),
25	0,0002 Gew.-Teile	Heliogengrün K 8730 (Phthalocyanin-Metallkomplex, BASF AG),
	0,0002 Gew.-Teile	Filamidgelb R (Monoazo-1:2-Chromkomplex, Ciba-Geigy GmbH),
	0,0002 Gew.-Teile	Irgacolorgelb 2 GTM (Wismut-Vanadat, Ciba-Geigy GmbH),
	0,0002 Gew.-Teile	Filamidorange (Azo-Metallkomplex, Ciba Geigy GmbH) und
	2,0000 Gew.-Teile	Stabilisatoren und Nukleierungsmittel werden mit
30	97,9890 Gew.-Teile	Durethan B 31 SK (Polyamid, BAYER AG)

physikalisch gemischt und anschließend mittels eines Extruders compoundiert. Das erhaltene Granulat wird auf einer Spritzgießmaschine zu Formkörpern verarbeitet.

35 Beispiel 3 (Vergleich)

	0,08 Gew.-Teile	Printex 300 (Ruß) werden mit
	2,00 Gew.-Teile	Stabilisatoren und Nukleierungsmittel und
	97,92 Gew.-Teile	Durethan B 31 SK, Bayer AG

40 physikalisch gemischt und anschließend mittels eines Extruders compoundiert. Das erhaltene Granulat wird auf einer Spritzgießmaschine zu Formkörpern verarbeitet.

45

50

55

Tabelle 1

Ergebnis aus den Beispielen 1 bis 3			
Beispiele	1	2	3
	erfindungsgemäß		Vergleich
Hintergrundfarbe	schwarz	grün	schwarz
Schrift	weiß bis hellgrün*	weiß bis hellgrün*	hell
Kontrastbewertung Stromstärke [A]	1 12-16	1-12-16	2 12-16
Zugrunde liegende Parameter:			
Stromstärke [A]	12-16	12-16	12-16
Frequenz [Hz]	1.000-8.000	1.000-8.000	1.000-8.000
Schreibgeschwindigkeit [mm/s]	300-1.500	300-1.500	300-1.500

*Je nach Intensität der Laserstrahlenenergie und Schreibgeschwindigkeit werden weiße, helle oder farbhelle Zeichen auf dunklem, schwarzem oder einfarbigem Hintergrund erzeugt.

Beschriftet wurde mit einem Nd:YAG-Lasergerät der Fa. Rofin Sinar, Bezeichnung RSM Base Line 60, bei einer Wellenlänge von 1.064 nm, einem Zeichenabstand von 0,2 mm und einer Leistung von 60W. Dabei wurde eine 1,8mm-Modemblende verwendet.

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen, enthaltend

- A) 99,9999 bis 30 Gew.-Teile thermoplastisches Polymer,
 - B) 0,0001 bis 10,00 Gew.-Teile Pigmente, wobei mindestens 3 Pigmente ausgewählt aus den Farben des Spektralbereiches zugesetzt werden,
 - C) 0 bis 60 Gew.-Teile Füll- und Verstärkungsstoffe,
 - D) 0 bis 60 Gew.-Teile Flammenschutzadditive,
 - E) 0 bis 50 Gew.-Teile Elastomermodifikatoren,
 - F) 0 bis 8 Gew.-Teile Antimontrioxid
- wobei die Summe aller Gewichtsteile A) bis F) 100 ergibt.

2. Thermoplastische Formmasse gemäß Anspruch 1, wobei als Komponente (A) Polymere oder Copolymere auf Basis von Polyalkylenterephthalaten, aromatischen Polyestern, Polyamid, Polycarbonat, Polyacrylat, Polymethacrylat, ABS-Pfropfpolymerisate, Polyolefine wie Polyethylen oder Polypropylen, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyoxymethylen, Polyimid, Polyether und Polyetherketone, die einzeln oder als Blend aus verschiedenen Polymeren eingesetzt werden können.

3. Thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 1, wobei als Flammenschutzadditive Magnesiumhydroxid, Calcium-Magnesium-Carbonat-Hydrat, halogenierte Verbindungen, gegebenenfalls in Kombination mit Antimonoxiden, eingesetzt werden.

4. Thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 1, wobei als halogenierte Verbindungen Ethylen-1,2-bis-tetrabromphthalimid, epoxidiertes Tetrabrombisphenol A-Harz, Tetrabrombisphenol-A-oligocarbonat, Penta-brombenzylpolyacrylat, bromiertes Polystyrol und/oder organische Phosphorverbindungen eingesetzt werden.

5. Verwendung der Formmassen gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Formkörpern.

6. Formkörper, hergestellt aus thermoplastischen Formmassen gemäß Anspruch 1.

7. Verwendung nach Anspruch 1 und 6 zur Aufbringung von optischen Informationen mittels Laserenergie.

8. Bilder gemäß Anspruch 1 und 7.

9. Passbild, Portrait, Foto übertragen gemäß Anspruch 8.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 11 8623

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
E	EP 0 808 866 A (BAYER AG) * Ansprüche; Beispiele 1-4 *	1-9	B41M5/26
X	WO 94 12352 A (DSM) * Ansprüche 1-4; Beispiele *	1,2,5,6	
X	EP 0 700 796 A (BASF AG) * Anspruch 1 *	1,2,5,6	
X	EP 0 675 168 A (BAYER AG) * Seite 3, Zeile 6 - Zeile 7; Ansprüche; Beispiele *	1-9	
X	EP 0 327 508 A (CIBA GEIGY AG) * Ansprüche *	1-9	
P,X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9721 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A13, AN 97-231285 XP002047073 & JP 09 071 726 A (TEIJIN LTD) , 18.März 1997 * Zusammenfassung *	1-9	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
A	EP 0 190 997 A (CIBA GEIGY AG) * Ansprüche *	1-9	B41M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 3. Februar 1998	Prüfer Boeker, R
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 82 (P4/C03)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK 11/16/87